

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302729

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C08F 26/04
B01J 31/06
B01J 41/14
C07C 67/26
C07C 69/54
C08F 2/18
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-127664

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.2000

(72)Inventor : HIRANO YOSHIKI
YAMAMOTO HIROSHI
MORITA TAKEHIKO
KUBO TAKAFUMI

(54) CROSSLINKED POLYMER, ITS MANUFACTURING METHOD AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinked polymer excellent in thermal decomposition resistance, containing a tertiary amine and/or a quaternary ammonium salt and having a tertiary amine structure at both ends of at least one crosslinked portion and, to provide its manufacturing method and use thereof.

SOLUTION: The crosslinked polymer contains a tertiary amine and/or a quaternary ammonium salt and has a tertiary amine structure at both ends of at least one crosslinked portion. The crosslinked polymer is obtained, for example, by crosslinking by using epichlorohydrin an alkaline neutralized product of a copolymer of diallyl dimethyl ammonium chloride with diallylamine hydrochloride. the crosslinked polymer is suitably employed, for example, as (A) an ion exchange substance in an ion exchange reaction and as (B) an activating catalyst in a reaction where an active hydrogen is activated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302729

(P 2 0 0 1 - 3 0 2 7 2 9 A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F 26/04		C08F 26/04	4H006
B01J 31/06		B01J 31/06	X 4H039
41/14		41/14	H 4J011
C07C 67/26		C07C 67/26	4J100
69/54		69/54	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全20頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-127664 (P 2000-127664)

(22) 出願日 平成12年 4 月 24 日 (2000. 4. 24)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 平野 喜章

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 山本 浩史

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
日本触媒内

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子架橋体、その製造方法および使用方法

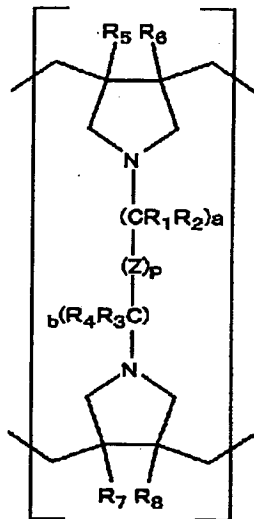
(57) 【要約】

【課題】 耐熱分解性に優れた、少なくとも一つの架橋部位の両端部に 3 級アミン構造を有する、3 級アミンおよび／または 4 級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体、その製造方法および使用方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる高分子架橋体は、3 級アミンおよび／または 4 級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも一つの架橋部位の両端部に 3 級アミン構造を有する。該高分子架橋体は、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとジアリルアミン塩酸塩との共重合体のアルカリ中和物をエピクロロヒドリンを用いて架橋することにより得られる。上記高分子架橋体は、例えば、A) イオン交換反応におけるイオン交換物質として、また、B) 活性水素を活性化反応における活性化用触媒として、好適に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも一つの架橋部位の両端部に3級アミン構造を有することを特徴とする高分子架橋体。



.....(1)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 a および b は $a+b \geq 1$ の関係を満たすとともに互いに独立に0以上10以下の整数であり、

Z は

$-\text{NH}-$ 基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{N}$ 基、

$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ 基、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-$ 基、

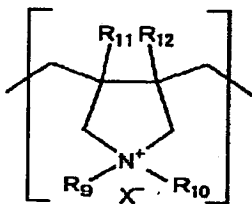
$-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基、

$-\text{O}(\text{CH}_2)_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-$ 基、または $-\text{C}(\text{OH})-$ 基を表し、 $n1$ は0以上の整数であり、 p は0または1である)

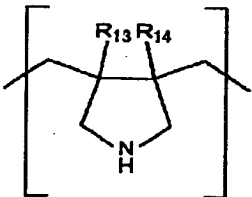
で表される構造の架橋部位を少なくとも一つ有することを特徴とする高分子架橋体。

【請求項3】 下記一般式(2)、一般式(3)

【化2】



.....(2)



.....(3)

【請求項2】 3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、下記一般式

(1)

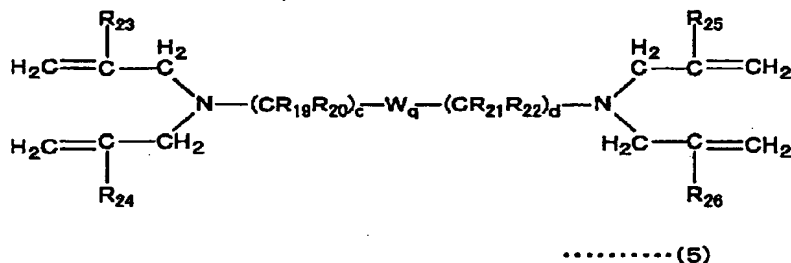
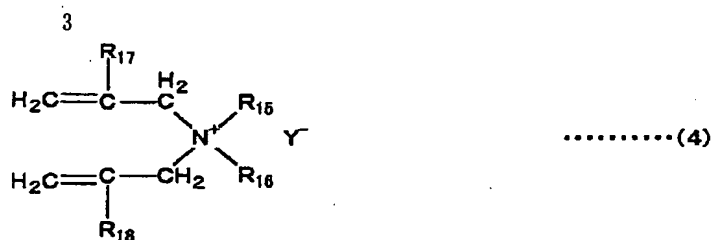
【化1】

(式中、 R 、と R_1 とは相互に独立して炭素数1~10のアルキル基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す)で表される構造単位の双方を繰り返し単位として有する高分子化合物を、不活性有機溶媒中に懸濁させる工程と、架橋剤を用いて該高分子化合物を架橋させる工程とを含むことを特徴とする高分子架橋体の製造方法。

40 【請求項4】 上記架橋剤を用いて架橋させた高分子化合物を、極性溶媒を用いて洗浄する工程をさらに含むことを特徴とする請求項3記載の高分子架橋体の製造方法。

【請求項5】 下記一般式(4)、一般式(5)

【化3】



(一般式(4)中、 R_{15} と R_{16} とは相互に独立して炭素数1~10のアルキル基を表し、 R_{17} と R_{18} とは相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 Y^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、

一般式(5)中、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、及び R_{22} は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、及び R_{26} は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 c および d は $c+d \geq 1$ の関係を満たすとともに互いに独立に0以上10以下の整数であり、

W は
 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$ 基、
 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ 基、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-$ 基、
 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基、
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n2}-\text{O}-$ 基、または $-\text{C}(\text{OH})-$ 基
を表し、 $n2$ は0以上の整数であり、 q は0または1である)

で表される単量体を含んでなる単量体成分を、懸濁重合する工程を含むことを特徴とする高分子架橋体の製造方法。

【請求項6】請求項1または2に記載の高分子架橋体を、イオン交換反応に使用することを特徴とする高分子架橋体の使用方法。

【請求項7】請求項1または2に記載の高分子架橋体を、活性水素含有化合物中の活性水素を活性化して活性化用触媒として使用することを特徴とする高分子架橋体の使用方法。

【請求項8】上記活性水素含有化合物がカルボン酸類またはそのエステルであり、上記活性水素含有化合物中の活性水素の活性化が、該カルボン酸類またはそのエステルに、環状ヘテロ化合物を付加させる反応において行われることを特徴とする請求項7記載の高分子架橋体の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一つの架橋部位の両端部に3級アミン構造を有する、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体、その製造方法および使用方法に関するものであ

る。

【0002】

【従来の技術】強塩基性イオン交換樹脂の大半はスチレン系である。その製造方法は、例えば、スチレンとジビニルベンゼンとを懸濁重合にて球状化してポリースチレン-ジビニルベンゼン架橋体（スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の架橋体）を合成し、次にルイス酸等を用いて該架橋体をクロロメチル化し、続いてアミン（3級アミン）等を付加させて製造するものである。

【0003】このような強塩基性イオン交換樹脂は、全pH領域でイオン交換反応を行うことができるため好適に使用される。ところで、実際にイオン交換反応に寄与するのは付加されたアミンの部位（より一般には、3級アミンより誘導される4級アンモニウム塩）であるため、上記の強塩基性イオン交換樹脂による該アミンの安定的な保持は極めて重要な課題である。そして、該課題に関しては、a) スペーサーとしてのクロロメチル化剤を選択することで強塩基性イオン交換樹脂からのアミンの脱離を低減する、および/または、b) 強塩基性イオン交換樹脂の分子量自体を増大させることで一定量以上のアミンを確実に保持する、等の方法を用いてなる好適な強塩基性イオン交換樹脂がすでに実現されている。

30

40

50

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記例示の強塩基性イオン交換樹脂においては、4級アンモニウム塩(OH型)の熱分解は本質的に避けられず、高温下で使用されると強塩基性イオン交換樹脂の性能が低下するという問題があった。すなわち、耐用使用温度(言い換えれば、耐熱分解性)が従来のものと比較して向上されてなる強塩基性イオン交換樹脂を提供することが出来れば、その用途が大きく広がることが期待される。

【0005】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、耐熱分解性に優れた、少なくとも一つの架橋部位として3級アミン構造を有する、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体、その製造方法および使用方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも一つの架橋部位の両端部に3級アミ

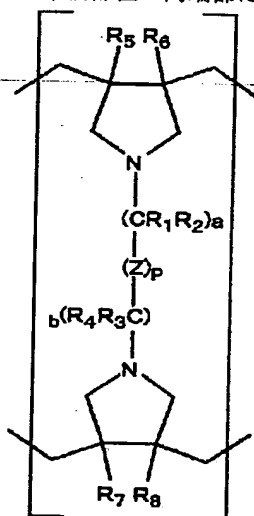
ン構造を有する高分子架橋体が、優れたイオン交換能、及び活性水素を活性化させる反応における優れた触媒活性を示し、加えて、耐熱分解性に優れていることを見出した。さらに本願発明者等は、特定の構造を有する高分子化合物を不活性有機溶媒中に懸濁させて、架橋剤の存在下で該高分子化合物を架橋させることにより、上記の性能に優れた高分子架橋体を容易に製造することができることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明の請求項1記載の高分子架橋体は、上記の課題を解決するために、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも一つの架橋部位の両端部に3級アミン構造を有することを特徴としている。

【0008】本発明の請求項2記載の高分子架橋体は、上記の課題を解決するために、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、下記一般式(1)

【0009】

【化4】



.....(1)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 a および b は $a+b \geq 1$ の関係を満たすとともに互いに独立に0以上10以下の整数であり、

Zは

$-\text{NH}-$ 基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-$ 基、

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ 基、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-$ 基、

$-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基、

$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基、または $-\text{C}(\text{OH})-$ 基を表し、 n は0以上の整数であり、 p は0または1である)

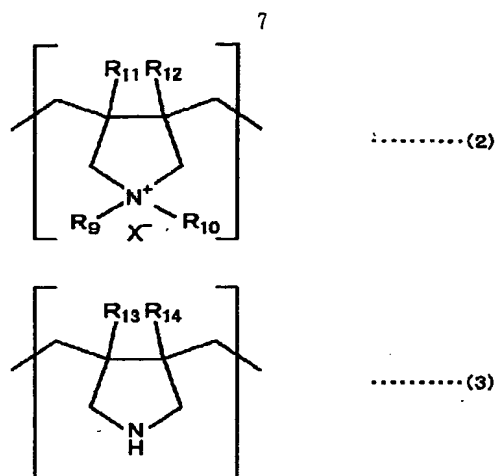
【0010】で表される構造の架橋部位を少なくとも一つ有することを特徴としている。

【0011】本発明の請求項3記載の高分子架橋体の製造方法は、上記の課題を解決するために、下記一般式

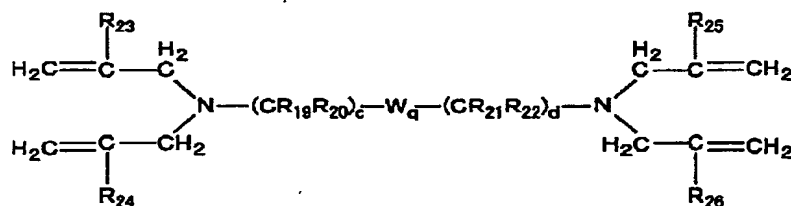
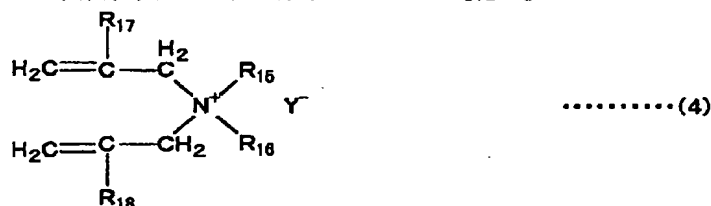
(2)、一般式(3)

【0012】

【化5】




【0013】(式中、R、とR₁₀とは相互に独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メ



(一般式(4)中、R₁₅とR₁₆とは相互に独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、R₁₇とR₁₈とは相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、Yはハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、

一般式(5)中、R₁₉、R₂₀、R₂₁、及びR₂₂は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、R₂₃、R₂₄、R₂₅、及びR₂₆は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、cおよびdはc+d≥1の関係を満たすとともに互いに独立に0以上10以下の整数であり、

Wは

-NH-基、-N(CH₃)-基、-基、

-NH-(CH₂)₃-NH-基、-NH-(CH₂)₄-NH-基、

-O-基、-O-(CH₂)₂-O-基、-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、

-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_{n2}-O-基、または-C(OH)-基

を表し、n2は0以上の整数であり、qは0または1である)

【0017】で表される単量体を含んでなる単量体成分を、懸濁重合する工程を含むことを特徴としている。

【0018】本発明の請求項6記載の高分子架橋体の使用方法は、請求項1または2に記載の高分子架橋体を、イオン交換反応に使用することを特徴としている。

【0019】本発明の請求項7記載の高分子架橋体の使

用方法は、請求項1または2に記載の高分子架橋体を、活性水素含有化合物中の活性水素を活性化する活性化用触媒として使用することを特徴としている。

【0014】本発明の請求項4記載の高分子架橋体の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項3記載の方法において、上記架橋剤を用いて架橋させた高分子化合物を、極性溶媒を用いて洗浄する工程をさらに含むことを特徴としている。

【0015】本発明の請求項5記載の高分子架橋体の製造方法は、上記の課題を解決するために、下記一般式(4)、一般式(5)

【0016】

【化6】

【0020】本発明の請求項8記載の高分子架橋体の使用方法は、請求項7記載の方法において、上記活性水素含有化合物がカルボン酸類またはそのエステルであり、

上記活性水素含有化合物中の活性水素の活性化が、該カルボン酸類またはそのエステルに、環状ヘテロ化合物を付加させる反応において行われることを特徴としている。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。尚、これによって、本発明が限定されるものではない。

【0022】本発明にかかる高分子架橋体とは、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有する高分子化合物の架橋体であり、少なくとも一つの架橋部位

(以下に説明する)の両端部に3級アミン構造を有するものであれば特に限定されるものではない。上記高分子架橋体が含有する3級アミンまたは4級アンモニウム塩は、該高分子架橋体がイオン交換反応に使用される場合にはイオン交換基として、また、活性水素を活性化する反応に使用される場合には触媒部位として機能するものである。本発明にかかる高分子架橋体の耐熱分解性(以下に説明する)は、上記構造の架橋部位を有するために著しく向上される。尚、上記高分子架橋体における、3級アミンまたは4級アンモニウム塩の含有量や、その両端部に3級アミン構造を有する架橋部位の含有量は、特に限定されるものではなく、所望されるイオン交換能、

活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性などに応じて適宜変更すればよいが、これらの機能をより高くできる点で、「両端部に3級アミン構造を有する架橋部位」の全架橋部位に占める割合は高いほど好ましく、全ての架橋部位が、その両端部に3級アミン構造を有するものであることが最も好ましい。

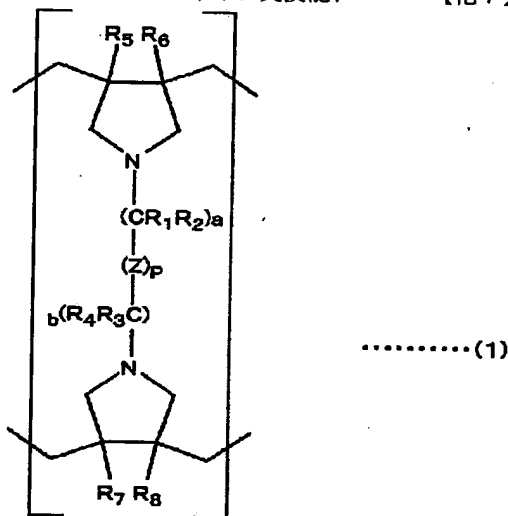
【0023】上記架橋部位とは、高分子化合物の分子内、または、分子間で架橋構造が形成される場合に、該架橋構造の両端部に位置する3分岐構造を有する部位

(A)と、これら3分岐構造を有する部位(A)間に位置する部位(B)とを合わせた構造を指し、上記説明のように、少なくとも一つの架橋部位の両端部が3級アミン構造からなるものであればよい。なお、ここでいう3級アミン構造とは、窒素原子に3つの炭素原子が直接結合されてなる構造を有する化学構造一般を指す。

【0024】上記3級アミン構造をなす窒素原子に直接結合する3つの炭素原子はそれぞれ、高分子架橋体を構成する高分子化合物の一部であってもよく、少なくともその一つ(通常一つ)が以下に説明する架橋剤に由来するものであってもよい。上記架橋部位の構造として、より好ましくは一般式(1)

【0025】

【化7】



(式中、 R_1, R_2, R_3 、及び R_4 は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_5, R_6, R_7 、及び R_8 は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 a および b は $a+b \geq 1$ の関係を満たすとともに互いに独立に0以上10以下の整数であり、

Z は
 $-NH-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(CH_2CH_2CH_2)-$ 基、

$-NH-(CH_2)_3-NH-$ 基、 $-NH-(CH_2)_4-NH-$ 基、

$-O-$ 基、 $-O-(CH_2)_2-O-$ 基、 $-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 基、

$-O-(CH_2)_2-(O-CH_2-CH_2)_{n1}-O-$ 基、または $-C(OH)-$ 基を表し、 $n1$ は0以上の整数であり、 p は0または1である)

【0026】に示す構造を挙げることができる。なお、

一般式(1)に示す構造では、2つの含窒素複素環が上

記部位(A)に相当し、2つの含窒素複素環の窒素原子間に位置する構造が上記部位(B)に相当する。

【0027】上記架橋剤は、2官能以上の反応点を有する（すなわち、該高分子化合物と反応可能な部位を二つ以上有する）架橋剤であれば特に限定されるものではない。ここでいう架橋剤とは通常、高分子化合物の有する窒素原子（すなわち、架橋構造の基点に位置する3級アミン構造をなす窒素原子）、および／または、該窒素原子に直接または間接的に結合された炭素原子を、標的の少なくとも一つとして架橋構造の形成に寄与するものである。また場合によっては、架橋剤が窒素原子を含有してなるもの（含窒素架橋剤）であり、上記3級アミン構造をなす窒素原子が、該架橋剤により供されるものであってもよい。

【0028】上記架橋剤として、具体的には、例えば、エピクロロヒドリン、各種のジエポキシ化合物等のエポキシ化合物；1, 4-ジクロロブタン、1, 2-ビス（2クロロエトキシ）エタン等のジクロロ化合物；1, 2-ジブromobutan、1, 4-ジクロロブタン等のジブromobutan化合物；グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物；等を挙げることができる。これらの架橋剤は以下に説明する製造方法Aにおいて好適に使用される。

【0029】また、上記3級アミン構造の形成に寄与する含窒素架橋剤としては、ジアリルアミノ基を同一分子内に少なくとも2つ含む化合物、より具体的には、N, N, N', N'-テトラアリル-1, 4-ジアミノブタン、N, N, N', N'-テトラアリルジアミノエタン、等を挙げることができる。これらの含窒素架橋剤は以下に説明する製造方法Bにおいて好適に使用される。

【0030】ジアリルアミノ基を同一分子内に少なくとも2つ含む上記化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 9-ノナンジアミン、イミノ-ビス-プロピルアミン、メチルイミノ-ビス-プロピルアミン、N, N'-ビス-アミノプロピル-1, 3-プロピレンジアミン、N, N'-ビス-アミノプロピル-1, 4-ブチレンジアミン、ビス-（3-アミノプロピル）エーテル、1, 2-ビス-（3-アミノプロピル）エタン、1, 3-ビス-（3-アミノプロピル）-2, 2-ジメチルプロパン、 α , ω -ビス-（3-アミノプロピル）-ポリエチレングリコールエーテル、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノ-4-メチル-ピリジン、等のジアミンをテトラアリル化することにより得ることが可能である。

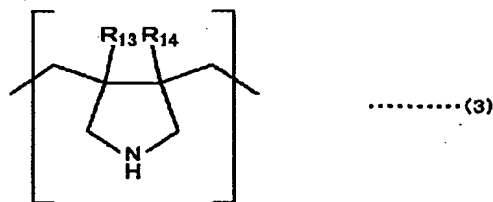
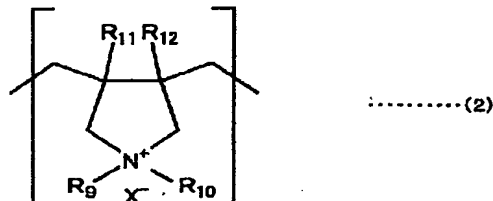
【0031】本発明にかかる高分子架橋体の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、架橋構造が形成されるべき高分子化合物を、不活性有機溶媒中に懸濁させる工程と、上記説明の架橋剤を用いて該高分子

化合物を架橋させる工程とを含む製造方法（製造方法Aと称する）により好適に製造することができる。

【0032】上記の高分子化合物としては、具体的には、例えば、一般式（2）、一般式（3）

【0033】

【化8】



【0034】で表される構造単位 of the 双方を繰り返し単位として有する高分子化合物を挙げることができる。この高分子化合物中における、一般式（2）で表される構造単位と一般式（3）で表される構造単位とのモル比は特に限定されるものではないが、0.50 : 0.50 ~ 0.99 : 0.01 の範囲内であることがより好ましく、0.70 : 0.30 ~ 0.90 : 0.10 の範囲内であることがさらに好ましい。尚、上に示すモル比の好適な範囲は、高分子化合物が上記2種類の構造単位のみを含んで構成される場合の値である。

【0035】上記一般式（2）、一般式（3）で表される構造単位を有する高分子化合物としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド (DADMAC) とジアリルアミン塩酸塩 (DAAHC) とを共重合させることにより得られる共重合体 (poly-DADMAC/DAAHC ; 以下、ポリジアリルアミン誘導体と称する) のアルカリ中和物等を挙げることができる。高分子化合物の前駆体としてのポリジアリルアミン誘導体が、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとジアリルアミン塩酸塩とからのみ成る場合には、両者のモル比は、5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲内であることがより好ましい。また、上記ポリジアリルアミン誘導体のアルカリ中和物に対しては、上記例示の架橋剤の中でも特にエピクロロヒドリンを用いることで望ましい架橋部位を形成することが可能である。

【0036】尚、上記ポリジアリルアミン誘導体は、例えば、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等の、各種構造をとりうるものであることはいうまでもない。また、例えば、単量体成分として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルアミン塩酸塩に加え、「適当な共単量体」が含まれてなる共重合体のアルカリ中和物も上記高分子化合物として好適に使用

することができる。「適当な共単量体」として、具体的には、例えば、アクリルアミド、アクリル酸、マレイン酸、等を挙げることができる。この時、単量体成分に占める、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルアミン塩酸塩、「適当な共単量体」それぞれの含有量は、特に限定されるものではなく、最終的に製造される高分子架橋体に所望されるイオン交換能、活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性などに応じて適宜定めることができる。

【0037】上記説明の高分子化合物を不活性有機溶媒中に懸濁させる方法は特に限定されるものではないが、一般には、溶媒としての水（または水酸化ナトリウム等を含む水溶液）中に高分子化合物を分散・溶解して高分子化合物溶液（水溶液）を調製し、この溶液を懸濁剤の存在下で不活性有機溶媒中に懸濁させることがより好ましい。また、高分子化合物を溶解するための上記水に、必要に応じてメチルアルコール等の水混和性有機溶媒を含ませて混合溶媒としてもよい。尚、この混合溶媒は、
1) 高分子化合物を溶解することが可能であり、かつ、
2) 高分子化合物を溶解した上記混合溶媒（すなわち、高分子化合物溶液）が、上記不活性有機溶媒と混合することがない、すなわち、該不活性有機溶媒中で高分子化合物溶液が懸濁粒子として存在する、という条件を満たす必要がある。

【0038】上記高分子化合物溶液の濃度、すなわち高分子化合物溶液における高分子化合物の溶解含有量は、最終的に得られる高分子架橋体の強度および性能（特にイオン交換容量）を左右する要因として極めて重要である。より具体的には、高分子化合物溶液の濃度が高いほど、強度に優れ、かつ、イオン交換容量の大きな高分子架橋体が得られる。したがってこの濃度は、高分子化合物が上記溶媒（混合溶媒であってもよい）に溶解可能な範囲内でより高い方が好ましい。なお、上記の「強度」とは、押しつぶし強度、あるいは急激な溶媒膨潤等に対してクラック（われ）が生じない等の物理的強度を指す。

【0039】そして、高分子化合物溶液の濃度が所望するより低い場合には、例えば、1) 予めエバポレータなどを用いて高分子化合物溶液を濃縮した後に、濃縮後の高分子化合物溶液を不活性有機溶媒中に懸濁させる、
2) 不活性有機溶媒と上記溶媒との共沸現象を利用して、高分子化合物溶液を不活性有機溶媒中に懸濁させた状態で濃縮する、等の方法により高分子化合物溶液の高濃度化を図ることが可能である。

【0040】例えば、上記ポリジアリルアミン誘導体のアルカリ中和物は一般には、1) ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液およびジアリルアミン塩酸塩水溶液を混合して重合後、アルカリ中和することで水溶液として調製される。すなわち、原料が共に水溶液での入手となるため原料濃度に制限がある。その結果、調製

された高分子化合物水溶液において、固形分としての上記アルカリ中和物の占める割合は、通常約30質量%程度にしかならない。一方、調製された高分子化合物水溶液の高濃度化を上記例示の方法等により図ると、上記アルカリ中和物の占める割合を約50質量%程度まで高めることが可能である。

【0041】なお、場合によっては、高分子化合物の前駆体溶液や、高分子化合物の原料溶液（単量体成分を含んでなる溶液）を上記例示の方法により濃縮した後に、これら前駆体または原料より高分子化合物を調製することで、高濃度の高分子化合物溶液を得ることも可能である。

【0042】上記高分子化合物を懸濁させる不活性有機溶媒は特に限定されるものではないが、例えば、ペンタン、(n-)ヘキサン、ヘプタン、等の飽和鎖式炭化水素；リグロイン、シクロヘキサン、等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素；等を挙げることができる。上記例示の不活性有機溶媒のなかではトルエンがより好ましい。

【0043】また、高分子化合物を不活性有機溶媒中に懸濁させるための上記懸濁剤は特に限定されるものではないが、例えば、グリセロールバルミテート、グリセロール（モノ）ステアレート、グリセロールオレエート、グリセロールリノレエート等の脂肪酸グリセリドに代表されるカルボン酸グリセリド；ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステル類；等を挙げることができる。

【0044】さらに、高分子化合物溶液の懸濁粒子を、上記不活性有機溶媒中で安定に保つために、通常、沈澱防止剤を用いることがより好ましい。このような沈澱防止剤としては、逆相懸濁重合に用いられる周知の沈澱防止剤を挙げることができる。より具体的には、澱粉；ゼラチン；エチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール；等が挙げられ、なかでも、エチルセルロール、ポリビニルアルコールがより好適である。

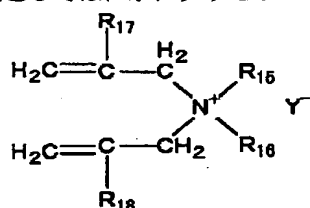
【0045】上記の架橋剤、不活性有機溶媒、懸濁剤、及び、沈澱防止剤の使用量等は特に限定されるものではなく、また、架橋構造を形成する反応における反応温度等も特に限定されるものではない。これらは、架橋剤の種類や、架橋構造が形成されるべき高分子化合物の性質等に基づいて適宜決めることができる。

【0046】上記説明の製造方法Aにより得られた本発明にかかる高分子架橋体に対し、必要に応じて、「無機塩」が可溶性極性溶媒を用いて洗浄することも可能である。これにより、より高いイオン交換容量および強度を有する塩基性高分子架橋体を得ることが可能となる。

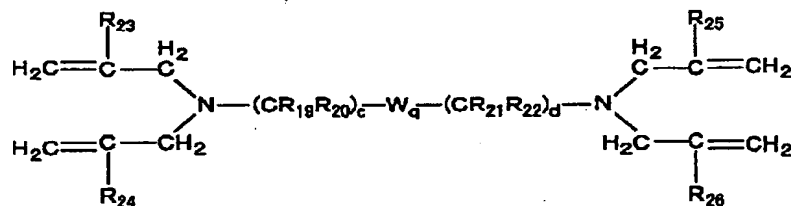
【0047】上記「無機塩」とは例えば、上記ポリジアリルアミン誘導体に含まれるジアリルアミン塩酸塩部分をアルカリ中和することにより生成する無機塩を指す。

例えば上記アルカリ中和をNaOHを用いて行う場合には、無機塩とはNaClを指す。

【0048】高分子架橋体の洗浄に用いられる上記極性溶媒は、無機塩の種類によって異なるが、一般には、水；メチルアルコール、グリセリン等の親水性アルコール類；ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；N-メチルピロリドン；等を挙げることができる。より具体的には、上記無機塩がNaClの場合、極性溶媒としては、水、グリセリン、メチ



.....(4)



.....(5)

(一般式(4)中、 R_{15} と R_{16} とは相互に独立して炭素数1~10のアルキル基を表し、 R_{17} と R_{18} とは相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 Y はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、

一般式(5)中、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、及び R_{22} は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、及び R_{26} は相互に独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 c および d は $c+d \geq 1$ の関係を満たすとともに互いに独立に0以上10以下の整数であり、

W は

$-\text{NH}-$ 基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$ 基、

$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ 基、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-$ 基、

$-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基、

$-\text{O}(\text{CH}_2)_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n2}-\text{O}-$ 基、または $-\text{C}(\text{OH})-$ 基

を表し、 $n2$ は0以上の整数であり、 q は0または1である)

【0051】で表される単量体の双方を含んでなる単量体成分を、懸濁重合する工程を含む製造方法（製造方法Bと称する）を挙げることができる。上記一般式

(4)、一般式(5)で表される単量体を含んでなる単量体成分を懸濁重合することにより、耐熱性に優れ、樹脂触媒として高い処理能力を発揮するとともに所望の粒径を有する球状（パール状）の高分子架橋体を得ることが可能となる。

【0052】より具体的に説明すると、上記一般式

(5)で表される単量体は、ジアリルアミノ基を同一分子内に2つ含む化合物、つまり、上記説明の含窒素架橋剤である。すなわち、この単量体は、重合体の形成に寄与するとともに、それぞれのジアリルアミノ基側に形成

ルアルコール等が好ましく、溶解性の観点から、これらの中でも水が最も好ましい。

【0049】なお、本発明にかかる高分子架橋体の製造方法は、特に上記説明の製造方法Aに限定されるものではない。製造方法の他の例として具体的には、下記一般式(4)、一般式(5)

【0050】

【化9】

された重合体同士を架橋する架橋剤としても機能し、本発明にかかる高分子架橋体を与えるものである。なお、一般式(5)で表される単量体は通常、塩酸塩のかたちで懸濁重合に供される。

【0053】上記の単量体成分は、必要に応じて、上記一般式(4)、一般式(5)で表される単量体と共重合可能な共単量体を、得られる高分子架橋体の性能を阻害しない範囲内で含んでいてもよい。該共重合性単量体としては、具体的には、例えば、スチレン、エチレン、ビニルエーテル類等を挙げることができる。これら共単量体は、必要に応じて、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。なお、単量体成分に占める上記共単量体の割合は、特に限定されるものでは

ない。

【0054】上記の単量体成分を懸濁重合させる際に用いられる分散媒（溶媒）としては、具体的には、例えば、水、トルエン、シクロヘキサン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、上記分散媒の使用量も特に限定されるものではない。

【0055】また、上記懸濁重合を行う際の懸濁剤としては、具体的には、例えば、ソルビタンエステル類等が挙げられるが、その種類および使用量は特に限定されるものではない。さらに、上記単量体成分の懸濁状態を安定に保つために、ゼラチン、デキストリン、ポリビニルアルコール等から選択される沈澱防止剤を用いることもできる。

【0056】上記の単量体成分を重合させる際には、重合開始剤を用いることができる。該重合開始剤としては、具体的には、例えば、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過酸化系開始剤；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ化合物（アゾ系開始剤）；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩（過硫酸系開始剤）等のラジカル重合開始剤等が挙げられるが、反応によっては触媒毒として作用する真れのある硫黄の残存がないことから、過硫酸系開始剤よりもアゾ系開始剤を用いて重合反応を行うことが好ましい。これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。尚、上記重合開始剤を用いる代わりに、放射線や電子線、紫外線等を照射してもよく、また、重合開始剤とこれら放射線や電子線、紫外線等の照射とを併用してもよい。また、上記重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではない。

【0057】上記重合反応を行う際の反応温度は、単量体成分や分散媒の種類等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。また、反応時間は、上記重合反応が完結するように、反応温度や、単量体成分、重合開始剤、および分散媒等の種類や組み合わせ、使用量等に応じて適宜設定すればよい。さらに、反応圧力も特に限定されるものではなく、常圧（大気圧）、減圧、加圧の何れであってもよい。

【0058】なお、上記説明の製造方法Bにより得られた高分子架橋体をそのまま樹脂触媒として用いる場合、該高分子架橋体は、溶媒に不溶で分離操作が可能であることが望ましい。

【0059】本発明において、耐熱分解性とは高分子架橋体の熱分解温度の程度のことを指し、耐熱分解性が高い（または向上されている）とは即ち、上記高分子架橋体の熱分解温度が、従来一般の高分子架橋体と比較して高い（または向上されている）ことを意味する。また、高分子架橋体の熱分解温度とは、高分子架橋体を熱分析測定装置を用いて窒素気流中で5℃/minで加熱昇温

する際に、熱重量分析-示差熱分析（TG-DTA）曲線によりもとめられる、高分子架橋体の分解に伴う吸熱ピーク温度を指すものとする。本発明にかかる高分子架橋体の熱分解温度は300℃以上であることが好ましい。

【0060】本発明にかかる高分子架橋体は、例えば、A) イオン交換反応におけるイオン交換物質として、また、B) 活性水素を活性化する反応における活性化用触媒として、好適に使用される。さらに、該高分子架橋体の有する架橋部位の構造によって、以下の実施例に示すように、その熱分解温度を300℃以上とすることが可能であり、高分子架橋体が有する3級アミンや、4級アンモニウム塩等の脱離（熱分解）を防ぐことができる。よって、幅広い温度条件下で長期間にわたり好適に使用されることが可能で、その用途を大きく広げることができる。

【0061】特に、高分子架橋体が活性水素の活性化用触媒として使用される場合、通常、高い反応温度に耐えることが必要となるが、該高分子架橋体は耐熱分解性に優れているため、長期間にわたり好適な触媒活性を示すこととなる。尚、いうまでもないが、該高分子架橋体は架橋構造を有しているため、イオン交換反応や、活性水素を活性化する反応において、反応溶液中に溶出等するおそれがない。

【0062】本発明におけるイオン交換反応とは、より具体的には陰イオンの交換反応のことを指す。すなわち、上記高分子架橋体が含有する3級アミンまたは4級アンモニウム塩がイオン交換基として機能し、該イオン交換基の有する水酸化物イオン、ハロゲンイオン、並びに、有機酸または無機酸のアニオンが、他の陰イオンと交換される。尚、有機酸または無機酸のアニオンとは、有機酸または無機酸より水素イオンが脱離したものを指す。

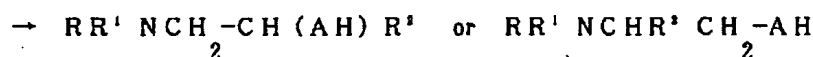
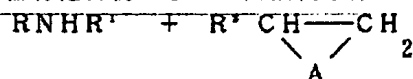
【0063】また、本発明において「活性水素を活性化する」とは、本発明の高分子架橋体が有する窒素原子（3級アミン、4級アンモニウム塩に由来するもの、また場合によっては3級アミン構造に由来するもの）により、活性水素が活性化されることを指す。ところで、環状のアミン、または、環状の4級アンモニウム塩は脂肪族アミンよりも酸化的分解を受けにくいことが一般に知られている。よって、高分子架橋体の耐熱分解性の観点においては、高分子架橋体が有する3級アミン、または、4級アンモニウム塩が、環状の3級アミン、または、環状の4級アンモニウム塩であることがより好ましい。

【0064】本発明において活性化される活性水素とは、化合物が有する全水素原子のうち、所望の反応に関与する水素原子を示す。従って、上記の活性水素は、特に限定されるものではないが、ヘテロ原子を含まない有機化合物中の炭素原子に直接結合した水素原子よりも反

応性が高い水素原子であることが好ましい。上記活性水素としては、具体的には、例えば、ヘテロ原子に直接結合した水素原子；電子吸引基に隣接する炭素に結合した水素原子（ α -水素原子）；置換芳香族を構成する水素原子；アルデヒドやカルボン酸等の官能基を構成する水素原子が挙げられる。また、上記ヘテロ原子に直接結合した水素原子としては、具体的には、例えば、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{CONH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{SH}$ 基等の官能基を構成する水素原子が挙げられる。また、電子吸引基に隣接した炭素に結合した水素としては、例えば、カルボニル化合物の α 位の水素原子等が挙げられる。

【0065】従って、本発明における活性水素含有化合物とは、上記活性水素を有する化合物を示す。そして、活性水素含有化合物のうち不飽和カルボン酸がより好適であり、不飽和カルボン酸のうち、（メタ）アクリル酸が最適である。尚、活性水素含有化合物は、活性水素を複数有していてもよい。また、活性水素含有化合物が活性水素を複数有している場合において、これら活性水素の種類は、互いに同一であってもよく、互いに異なっている場合もある。

【0066】本発明において、活性水素含有化合物の活性化とは、該活性水素含有化合物から、上記活性水素を



【0070】等の反応例（反応式）で表される、アミン類（第1アミン類または第2アミン類）への環状ヘテロ化合物（例えばエチレンオキサイド、エチレンイミン、

引き抜く（或いは、より解離し易くする）こと、即ち、活性水素含有化合物が有する活性水素の活性化を意味する。つまり、本発明にかかる上記の樹脂触媒は、活性水素含有化合物から、活性水素を引き抜くか、或いは活性水素をより解離し易くすることによって求核付加させる、活性水素の活性化を伴う種々の反応に好適に用いることができる。

【0067】次に、上記高分子架橋体を用いた、活性水素含有化合物の活性化を伴う種々の反応例、即ち、上記高分子架橋体を樹脂触媒として好適に用いることができる種々の反応例を以下に示す。但し、以下の反応例は、上記高分子架橋体を樹脂触媒として適用可能な反応の一例であって、以下の反応にのみ限定されるものではない。尚、以下の反応例（反応式）中の R 、 R^1 、 R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基等の有機残基を表し、 Ar はアリール基を表し、 X は F 、 Cl 、 Br 、 I 等のハロゲン原子を表し、 A は O 、 S 、または NH を表す。

【0068】ヘテロ原子に直接結合した水素原子が関与する反応としては、例えば、

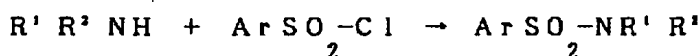
【0069】

【化10】

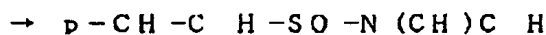
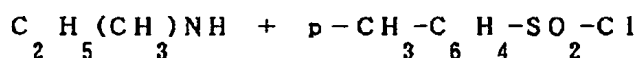
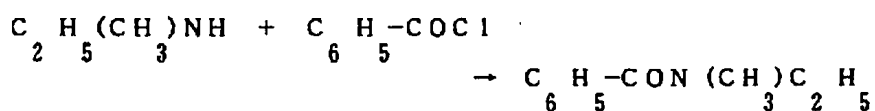
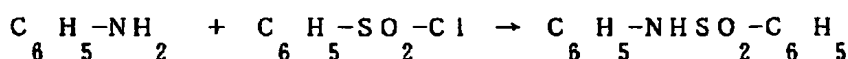
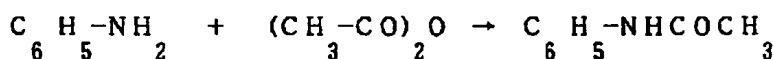
エチレンスルフィド等）の付加反応；

【0071】

【化11】

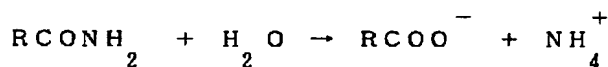


（N-置換スルホンアミド）



21

22

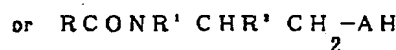
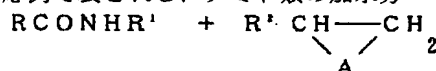


解反応；

【0075】

【0074】等の反応例で表される、アミド類の加水分

【化13】



【0076】等の反応例で表される、アミド類への環状

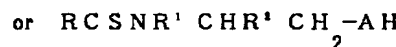
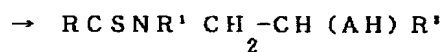
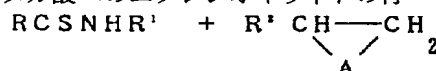
加反応；

ヘテロ化合物の付加反応、より具体的には、例えば、ピ

【0077】

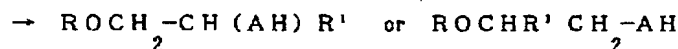
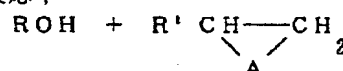
ロリドン、イソシアヌル酸へのエチレンオキシドの付

【化14】

【0078】等の反応例で表される、チオアミド類への
環状ヘテロ化合物の付加反応；

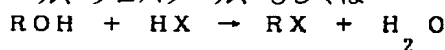
【0079】

20 【化15】

【0080】等の反応例で表される、アルコール類（第
1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコ
ール類）への環状ヘテロ化合物の付加反応、具体的に
は、メタノール、エタノール、プロパノール、もしくはブタノールへの、エチレンオキシドやプロピレンオキ
サイド等のオキシラン化合物の付加反応；

【0081】

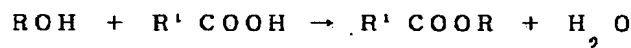
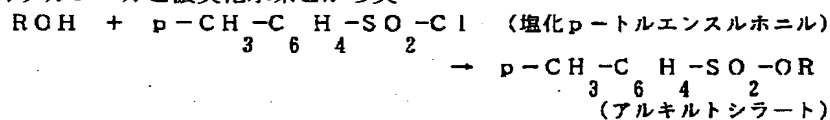
【化16】

【0082】等の反応例で表される、アルコール類（第
1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコ
ール類）とハロゲン化水素との反応、より具体的には、
例えば、イソプロピルアルコールと濃臭化水素とから臭

化イソプロピルを合成する上記の反応；

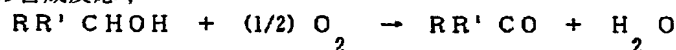
【0083】

【化17】

【0084】等の反応例で表される、アルコール類（第
1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコ
ール類）を用いたエステルの合成反応；

【0085】

【化18】

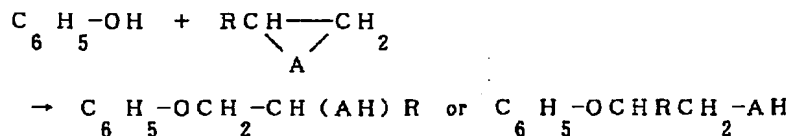


【0086】等の反応例で表される、アルコール類（第 50 1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコ

ール類)の酸化反応;

【化19】

【0087】

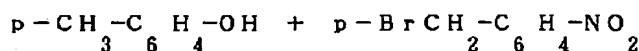
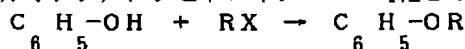


【0088】等の反応例で表される、フェノール類(具体的には、フェノール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、BHPF 10 (ビスヒドロキシフェニルフルオレン)、ジヒドロキシ

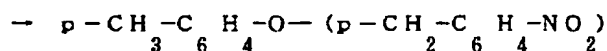
ジフェニルメタン等)への環状ヘテロ化合物の付加反応;

【0089】

【化20】



(p-クレゾール) (臭化p-ニトロベンジル)



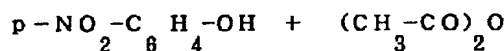
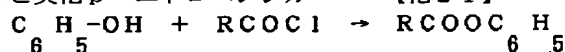
(p-ニトロベンジル-p-トリルエーテル)

【0090】等の反応例で表される、フェノール類とハロゲン化アルキルとからエーテル類を合成する反応(ウィリアムソン(Williamson)合成反応)、より具体的には、例えば、p-クレゾールと臭化p-ニトロベンジル

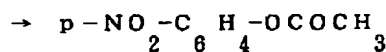
とからp-ニトロベンジル-p-トリルエーテルを合成する上記の反応;

【0091】

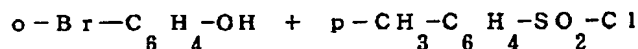
【化21】



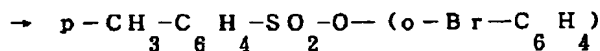
(p-ニトロフェノール) (無水酢酸)



(酢酸p-ニトロフェニル)



(o-ブロモフェノール) (塩化p-トルエンスルホニル)



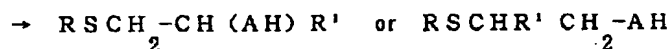
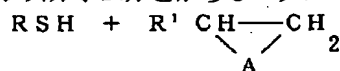
(o-ブロモフェニル-p-トルエンスルホン酸)

【0092】等の反応例で表される、フェノール類を用いたエステル合成反応、より具体的には、例えば、p-ニトロフェノールと無水酢酸とから酢酸p-ニトロフェニルを合成する上記の反応、あるいは、o-ブロモフェノールと塩化p-トルエンスルホニルとからo-プロ

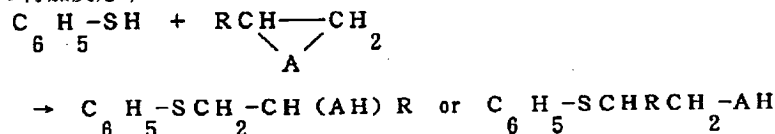
モフェニル-p-トルエンスルホン酸を合成する上記の反応;

【0093】

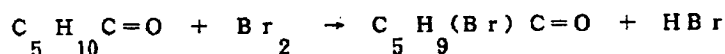
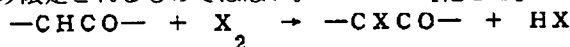
【化22】



【0094】等の反応例で表される、チオール類(第1チオール類、第2チオール類、または第3チオール類)への環状ヘテロ化合物の付加反応;

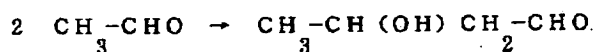
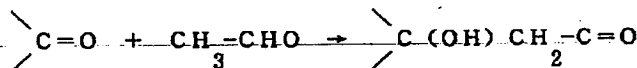


【0096】等の反応例で表される、チオフエノール類への環状ヘテロ化合物の付加反応; 等が挙げられる。尚、ヘテロ原子に直接結合した水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

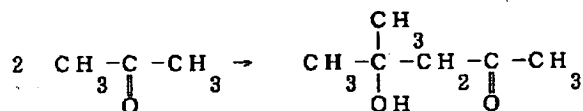


(シクロヘキサノン)

【0099】等の反応例で表される、ケトン類のハロゲン化反応、より具体的には、例えば、シクロヘキサノンに臭素原子を導入する上記の反応;



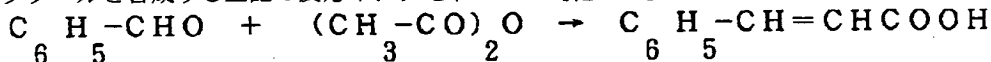
(アセトアルデヒド) (3-ヒドロキシブタナール)



(アセトン)

(ジアセトンアルコール)

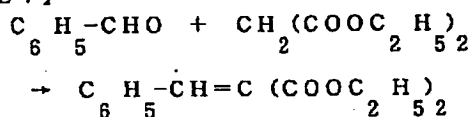
【0101】等の反応例で表されるアルドール縮合反応、より具体的には、例えばアセトアルデヒドから3-ヒドロキシブタナールを合成する上記の反応や、アセト



【0103】等の反応例で表されるパーキン(Perkin)縮合反応、

【0104】

【化27】



【0105】等の反応例で表されるクネーベナーゲル(Knoevenagel)縮合反応、

【0095】

【化23】

【0097】また、電子吸引基に隣接する炭素原子に結合した水素原子が関与する反応としては、例えば、

【0098】

【化24】

【0100】

【化25】

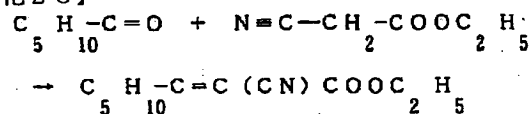
ンからジアセトンアルコールを合成する上記の反応、

【0102】

【化26】

【0106】

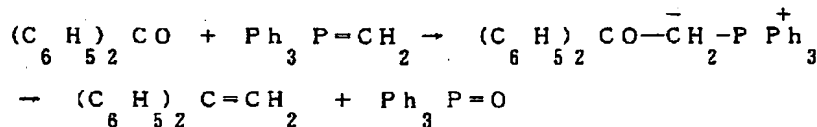
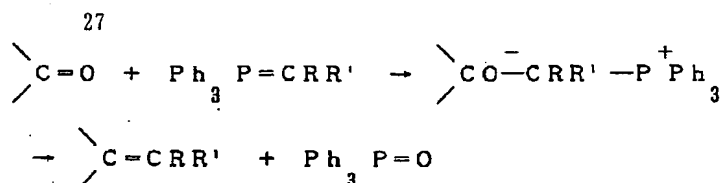
【化28】



【0107】等の反応例で表されるコープ(Cope)反応、

【0108】

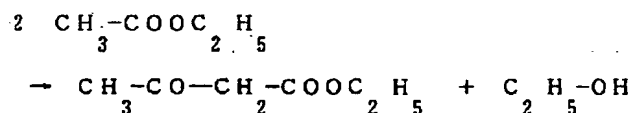
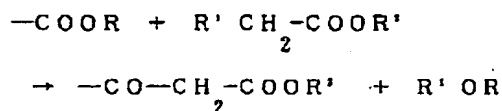
【化29】



【0109】等の反応例で表されるウィッティヒ(Wittig)反応等の、カルボニル化合物(ケトン類)への各種求核付加反応;

【0110】

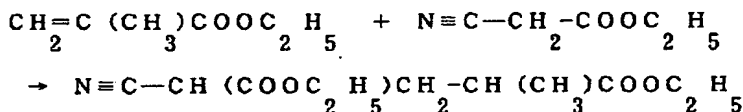
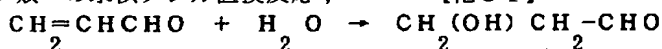
【化30】



【0111】等の反応例で表されるクライゼン(Claissen)縮合反応等の、ケトン類への求核アシル置換反応;

【0112】

【化31】

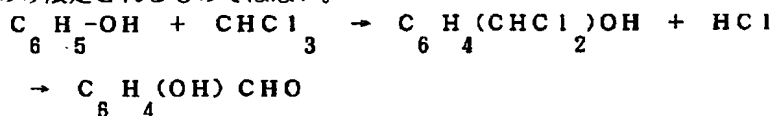


【0113】等の反応例で表される、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物(ケトン類)への付加反応(マイケル(Michael)付加反応);等が挙げられる。尚、電子吸引基に隣接する炭素原子に結合した水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0114】さらに、置換芳香族を構成する水素原子が関与する反応としては、例えば、

【0115】

【化32】

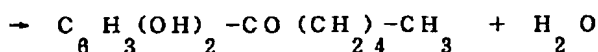
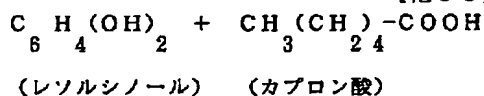


(サリチルアルデヒド)

【0116】等の反応例で表されるライマー・ティマン(Reimer-Tiemann)反応;

【0117】

【化33】



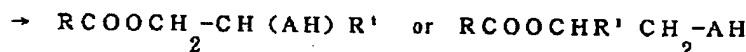
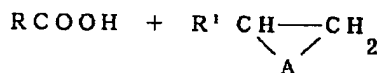
(2,4-ジヒドロキシフェニル-n-ベンチルケトン)

【0118】等の反応例で表されるフリーデルクラフツ(Friedel-Crafts)アシル化反応;等が挙げられる。尚、置換芳香族を構成する水素原子が関与する反応は、上記

例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0119】また、アルデヒドやカルボン酸等の官能基を構成する水素原子が関与する反応としては、例えば、

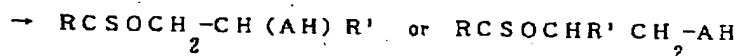
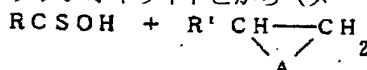
【0120】



【化34】

【0121】等の反応例で表される、カルボン酸類（具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、プロピオン酸等）への環状ヘテロ化合物（具体的には、エチレンオキサイド、プロピオンオキサイド等）の付加反応、より具体的には、工業的に重要な反応として知られる、

（メタ）アクリル酸とエチレンオキサイドとから（メ



タ）アクリル酸ヒドロキシエチルエステルを合成する反応や、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルエステルを合成する反応；

【0122】

【化35】

【0123】等の反応例で表される、チオカルボン酸類への環状ヘテロ化合物の付加反応；



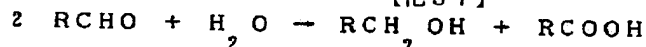
【0124】

【化36】

【0125】等の反応例で表される、アルデヒド類へのアルコールの付加反応；

【0126】

【化37】



【0127】等の反応例で表される、カニッツァーロ（Cannizzaro）反応、より具体的には、n-ブチルホルムアルデヒドにホルムアルデヒドを2回、アルドール縮合させた後、カニッツァーロ反応を行うことでトリメチロールプロパンを製造する反応；等が挙げられる。尚、アルデヒドやカルボン酸等の官能基を構成する水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0128】本発明にかかる高分子架橋体は、これら活性水素含有化合物中の活性水素の活性化を伴う反応のなかでも、フェノール類、アミド類、アルコール類、カルボン酸類、マロン酸、シアノ酢酸およびそのエステルからなる群より選ばれる活性水素含有化合物に、環状ヘテロ化合物（好適にはオキシラン化合物、特に好適にはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド）またはアルデヒド類を付加反応させる反応；マンニッヒ反応；芳香族化合物のアルキル化反応；特公昭41-13019号公報に記載の（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル化反応；シアノヒドリン生成反応；シアノエチル化反応；等により好適に用いられ、そのなかでも、フェノール類、アミド類、アルコール類、カルボン酸類、マロン酸、シアノ酢酸およびそのエステルからなる群より選ばれる活性水素含有化合物（より好適にはカルボン酸類およびそのエステルであり、特に好適には（メタ）アクリル酸）に、オキシラン化合物またはアルデヒド

類（より好適にはオキシラン化合物）を付加反応させる反応に特に好適に用いられる。

【0129】このように、本発明にかかる高分子架橋体は、活性水素含有化合物中の活性水素の活性化を伴う種々の反応における活性水素の活性化用樹脂触媒として好適に供することができる。

【0130】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、特に言及しない限り、以下の各実施例において%とは、容量%をさすものとする。

【0131】【実施例1】ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとジアリルアミン塩酸塩との含有率（モル比）が約70：30で、かつ、その分子量が約15万の線状の高分子共重合体（高分子化合物の前駆体）を固形分として42%含んでなる0.3重量（質量）%NaOH水溶液2380gと、8.2%NaOH水溶液951gとを混合し、pH12.5の高分子化合物水溶液を調製した。なお、該高分子化合物水溶液中において上記線状の高分子共重合体は、NaOHによりアルカリ中和されている。

【0132】続いて、温度計、マックスブレンド攪拌翼、及び還流冷却器を備えた容量20Lの容器（SUS製）に、分散媒（不活性有機溶媒）としてのトルエン10L、及び懸濁剤としてのソルビタンモノパルミテート

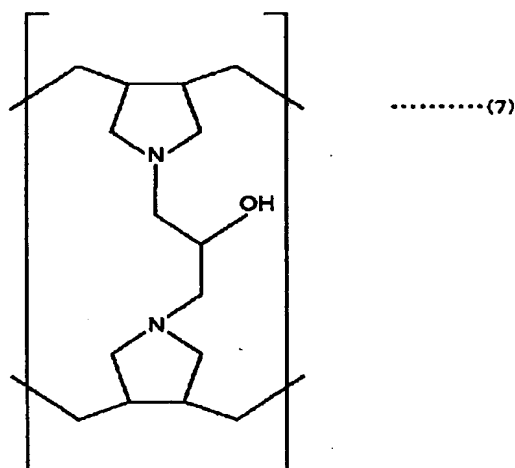
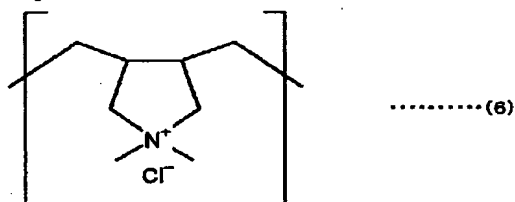
25.1gとエチルセロソルブ25.1gとを仕込んだ。そしてマックスブレンド攪拌翼を120rpmの回転数で回転させながら、上記高分子化合物水溶液を分散媒中に穏やかに混合・懸濁（分散）し、40℃で一時間保持した。続いて、架橋剤としてのエピクロロヒドリン90.8gを1時間かけて滴下後、90℃に昇温して4時間反応させた。

【0133】この後、容器中の反応液を冷却し、上層に残ったトルエンをデカンテーションにて除去し、メチルアルコール（極性溶媒）8Lを使用した残留反応生成物の洗浄（残留反応生成物を含んだメチルアルコール8Lを1時間攪拌後、デカンテーションする作業を4回繰り返す）を行いポリマービーズを得た。生成したポリマービーズを60℃で2晩減圧乾燥して、生成した新規な高分子架橋体の乾燥体907gを本発明にかかる高分子架橋体Aとして得た。

【0134】なお、上記の高分子架橋体Aは、以下の一般式（6）に示す構造を4級アンモニウム塩として、かつ、以下の一般式（7）に示す構造を架橋部位として有し、さらに両構造の含有比（モル比）が理論上70:15（すなわち、30/2）となる高分子架橋体である。

【0135】

【化38】



【0136】【実施例2】ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとジアリルアミン塩酸塩との含有率（モル比）が約70:30で、かつ、その分子量が約15万の線状の高分子共重合体（高分子化合物の前駆体）を固形分として42%含んでなる0.3重量%NaOH水溶液119.0gと、8.2%NaOH水溶液47.5gと

を混合し、pH12.5の高分子化合物水溶液を調製した。なお、該高分子化合物水溶液中において上記線状の高分子共重合体は、NaOHによりアルカリ中和されている。

【0137】続いて、温度計、いかり型攪拌翼、及び油水分離管を備えた容量1Lのガラス製セパラブルフラスコに、分散媒（不活性有機溶媒）としてのトルエン500ml、懸濁剤としてのソルビタンモノパルミテート1.25g、及び沈澱防止剤としてのエチルセルロース1.25gを仕込んだ。そしていかり型攪拌翼を200rpmの回転数で回転させながら、上記高分子化合物水溶液を分散媒中に穏やかに混合・懸濁（分散）して懸濁液を調製し、40℃で30分間保持した。続いて、該懸濁液を90℃まで昇温して1時間保持し、トルエンとの共沸により水41gを脱水することで、懸濁液中の高分子化合物水溶液を濃縮した。さらに、懸濁液を40℃まで冷却し、架橋剤としてのエピクロロヒドリン4.52gを1時間かけて滴下後、90℃に昇温して4時間反応させた。

【0138】この後、容器中の反応液を冷却し、ろ過によってトルエン相と水相とを分離し、ポリマービーズを得た。生成したポリマービーズは600mlのメチルアルコール（極性溶媒）で3回洗浄した後に、60℃で1晩減圧乾燥して、生成した新規な高分子架橋体の乾燥体46.0gを本発明にかかる高分子架橋体Bとして得た。

【0139】【実施例3】上記実施例2と同様にしてポリマービーズを調製した。続いて、該ポリマービーズを600mlのトルエンで1回、さらに600mlの水（極性溶媒）で3回洗浄した後に、60℃で1晩減圧乾燥して、本発明にかかる高分子架橋体Cを得た。

【0140】【実施例4】ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（単量体）の65重量%水溶液4.24g、N,N,N',N'-テトラアリルジアミノブタン・2塩酸塩（単量体、含窒素架橋剤）の72重量%水溶液0.89g、アゾ系開始剤としての2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩44mg、ならびに水0.29gを耐圧ガラスビン中で混合して完全に溶解した。次に、上記耐圧ガラスビンを55℃で4時間、続いて75℃で2時間加熱し、上記単量体の重合反応を行った。

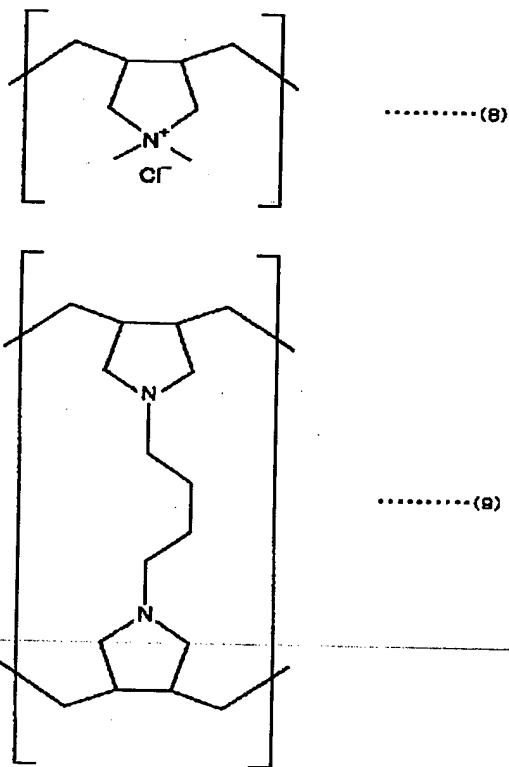
【0141】重合反応後、耐圧ガラスビンを冷却して重合反応生成物を得、これを100mlのメチルアルコールで3回洗浄した後に、60℃で1晩減圧乾燥して、生成した新規な高分子架橋体の乾燥体3.5gを本発明にかかる高分子架橋体Dとして得た。

【0142】なお、上記の高分子架橋体Dは、以下の一般式（8）に示す構造を4級アンモニウム塩として、かつ、以下の一般式（9）に示す構造を架橋部位として有し、さらに両構造の含有比（モル比）が理論上90:1

0 (一般式(8)の構造:一般式(9)の構造)となる高分子架橋体である。

【0143】

【化39】



【0144】〔実施例5~7〕上記実施例1で得られた高分子架橋体Aを試料とし、その熱分解温度を上記実施の形態に記載の方法で測定した。また、実施例3・4で得られた高分子架橋体C、Dの熱分解温度も同様に測定した。その結果、高分子架橋体Aの熱分解温度は390℃、高分子架橋体Cの熱分解温度は386℃、高分子架橋体Dの熱分解温度は384℃であった。

【0145】〔比較例1〕市販の強塩基性イオン交換樹脂であるアンバーライトIRA-400(ロームアンドハース社製)の熱分解温度を、上記実施の形態に記載の方法で測定したところ、290℃であった。したがって、上記実施例1、3、4で得られた高分子架橋体A、C、Dは、上記市販の強塩基性イオン交換樹脂アンバーライトIRA-400と比較して熱分解温度が高い、すなわち高い耐熱分解性を有することが判明した。

【0146】〔実施例8〕実施例1で得られた高分子架橋体Aを活性水素(α -水素原子)を活性化する活性化用触媒として用い、活性水素含有化合物であるカルボン酸類、または、そのエステルに環状ヘテロ化合物を付加させる反応としての、アクリル酸のヒドロキシプロピル化反応を行った。

【0147】具体的には、温度計、及び攪拌装置等を備えた反応容器に、アクリル酸(カルボン酸類)とプロピレンオキシド(環状ヘテロ化合物、オキシラン化合物)

とを、アクリル酸に対するプロピレンオキシドの仕込み量が、モル比で1.2倍となるように仕込んだ。

【0148】次に、上記反応容器に、実施例1で得られた高分子架橋体Aを、アクリル酸に対し10重量%添加した。その後、反応溶液を攪拌しながら、70℃で4時間反応させることにより、アクリル酸のヒドロキシプロピル化反応を行った。

【0149】反応終了後、上記反応溶液をろ過し、回収したろ液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、アクリル酸の転化率は75.0%であり、アクリル酸1分子にプロピレンオキシドが1分子付加した付加体(反応生成物:HPA)の選択率は86.7%であり、アクリル酸1分子にプロピレンオキシドが2分子付加した付加体(反応副生成物:DPGA)の選択率は9.6%であった。尚、本実施例における反応基質(アクリル酸)の転化率、及び、反応生成物や反応副生成物の選択率は、以下の定義に従って求めた。

【0150】反応基質の転化率(%)=(消費された反応基質のモル数/供給した反応基質のモル数) \times 100

20 反応生成物(または反応副生成物)の選択率(%)=(反応生成物(または反応副生成物)に転化した反応基質のモル数/消費された反応基質のモル数) \times 100

上記の結果より、実施例1で得られた高分子架橋体Aは、カルボン酸類、または、そのエステルに環状ヘテロ化合物を付加させる反応において、活性水素(特に α -水素原子)を活性化する活性化用触媒として有用であることが判った。

【0151】〔実施例9〕実施例1で得られた高分子架橋体Aを活性水素(α -水素原子)を活性化する活性化用触媒として用い、カルボン酸類、または、そのエステルに環状ヘテロ化合物を付加させる反応としての、アクリル酸のヒドロキシエチル化反応を行った。

【0152】具体的には、温度計、及び攪拌装置等を備えた反応容器に、アクリル酸(カルボン酸)を20g仕込むとともに、実施例1で得られた高分子架橋体Aを、アクリル酸に対し10重量%添加した。

【0153】次に、上記反応容器中のアクリル酸を攪拌しながら70℃に加熱した後、エチレンオキシド(環状ヘテロ化合物、オキシラン化合物)をガス供給管を介して反応容器内に導入した。エチレンオキシドの導入は、アクリル酸に対する最終的な仕込み量が、モル比で1.05倍となるように、1.5時間かけて連続的に行われた。その後、この反応溶液を攪拌しながら、70℃でさらに3.5時間反応させることにより、アクリル酸のヒドロキシエチル化反応を行った。

【0154】反応終了後、上記反応溶液をろ過し、回収したろ液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、アクリル酸の転化率は93.9%であり、アクリル酸1分子にエチレンオキシドが1分子付加した付加体(反応生成物)の選択率は88.0%であり、アクリ

ル酸 1 分子にエチレンオキシドが 2 分子付加した付加体（反応副生成物）の選択率は 4.0 % であった。尚、上記転化率、及び、選択率の定義は上記実施例 8 と同様である。

【0155】上記の結果より、実施例 1 で得られた高分子架橋体 A は、活性水素含有化合物であるカルボン酸類、または、そのエステルに環状ヘテロ化合物を付加させる反応において、活性水素（特に α -水素原子）を活性化する活性化用触媒として有用であることが判った。

【0156】〔実施例 10～12〕上記実施例 2 で得ら 10 【表 1】

	高分子架橋体	転化率	HPA 選択率	DPGA 選択率
実施例 10	B	70.2 %	85.8 %	11.2 %
実施例 11	C	69.6 %	84.8 %	11.6 %
実施例 12	D	75.5 %	87.8 %	9.5 %

【0158】上記の結果より、実施例 2～4 で得られた高分子架橋体 B, C, D はいずれも、カルボン酸類、または、そのエステルに環状ヘテロ化合物を付加させる反応において、活性水素（特に α -水素原子）を活性化する活性化用触媒として有用であることが判った。

【0159】また、実施例 11 において、アクリル酸のヒドロキシプロピル化反応に使用後の高分子架橋体 C を顕微鏡観察したところ、クラック（われ）がほとんど生じていなかった。このことから高分子架橋体 C は、アクリル酸のヒドロキシプロピル化反応においてもわれが生じることの少ない、優れた強度を有した架橋体であることが判った。

【0160】〔実施例 13、14〕実施例 1 で得られた高分子架橋体 A を用いて、その陰イオン交換容量を測定した。陰イオン交換容量の測定は一般的なイオン交換容量の測定方法に従って行われた。また、実施例 3 で得られた高分子架橋体 C についても同様にして、その陰イオン交換容量を測定した。測定の結果、高分子架橋体 A の陰イオン交換容量は 0.80 meq/ml、高分子架橋体 C の陰イオン交換容量は 1.06 meq/ml（それぞれ膨潤体積を基準）であった。以上の結果から、高分子架橋体 A, C は陰イオン交換能を有することが明らかとなった。

【0161】〔実施例 15〕実施例 3 で得られた高分子 40

れた高分子架橋体 B を活性化用触媒として用いて、上記実施例 8 と同様にアクリル酸のヒドロキシプロピル化反応を行った。また、実施例 3・4 で得られた高分子架橋体 C, D を活性化用触媒として用いて、同様にアクリル酸のヒドロキシプロピル化反応を行った。その結果は、表 1 にまとめて示す。尚、表 1 に示す転化率（アクリル酸の転化率）、及び、選択率の定義は上記実施例 8 と同様である。

【0157】

架橋体 C を用いて、その押しつぶし強度を測定した。はじめに、樹脂ビーズ状の高分子架橋体 C を水で十分に膨潤させて、飽和吸水状態となった高分子架橋体 C を用意した。続いて一粒の高分子架橋体 C に荷重をかけ、該高分子架橋体 C が破碎する荷重を記録した。この操作を 20 粒の高分子架橋体 C に対して行い、測定された荷重のうち上下 5 点を除いた 15 点の平均値を押しつぶし強度（gf/粒）とした。その結果、高分子架橋体 C の押しつぶし強度は 50 gf/粒であった。

【0162】

【発明の効果】以上のように、本発明にかかる高分子架橋体は、3級アミンおよび/または 4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも一つの架橋部位の両端部に 3級アミン構造を有する構成である。上記の高分子架橋体は、その架橋部位の構造により、優れた耐熱分解性が付与されている。従って、高分子架橋体が有する 3級アミンや、4級アンモニウム塩等の脱離（熱分解）を防ぐことができる。

【0163】上記高分子架橋体は、例えば、A) イオン交換反応におけるイオン交換物質として、また、B) 活性水素を活性化する反応における活性化用触媒として、好適に使用される。また、耐熱分解性に優れているため、幅広い温度条件下で長期間にわたり好適に使用可能となるといふ効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C08F 2/18

// C07B 61/00

識別記号

300

F I

C08F 2/18

C07B 61/00

テマコード (参考)

300

(72) 発明者 森田 武彦
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 久保 貴文
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
日本触媒内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC42 AC48 BA51 BA72
BN10 KA19
4H039 CA60 CA66 CF90
4J011 AA05 AA07 JA01 JA07 JA08
JA13 JB14 JB25
4J100 AN13Q AN14P AN14Q BA02Q
BA03Q BA28Q BB00P BB00Q
BB01P BB01Q BC74Q CA04
FA21 JA15 JA16